

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR04/002688

International filing date: 20 October 2004 (20.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0063722
Filing date: 13 August 2004 (13.08.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 02 December 2004 (02.12.2004)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출 원 번 호 : 특허출원 2004년 제 0063722 호
Application Number 10-2004-0063722

출 원 년 월 일 : 2004년 08월 13일
Date of Application AUG 13, 2004

출 원 인 : 재단법인서울대학교산학협력재단
Applicant(s) Seoul National University Industry Foundation

2004 년 12 월 6 일

특 허 청
COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0001
【제출일자】	2004.08.13
【발명의 명칭】	질화물 반도체층을 성장시키는 방법 및 이를 이용하는 질화물 반도체 발광소자
【발명의 영문명칭】	Growth Method of Nitride Semiconductor Layer and Light Emitting Device Using the Growth Method
【출원인】	
【명칭】	재단법인서울대학교산학협력재단
【출원인코드】	2-2003-007067-6
【대리인】	
【성명】	안상정
【대리인코드】	9-2001-000058-1
【발명자】	
【성명의 국문표기】	윤의준
【성명의 영문표기】	YOUN, Euijoon
【주민등록번호】	600504-1046518
【우편번호】	135-807
【주소】	서울특별시 강남구 개포1동 우성3차아파트 2동 1501호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	권순용
【성명의 영문표기】	KWON, Soon-Yong
【주민등록번호】	760907-1030511
【우편번호】	151-010
【주소】	서울특별시 관악구 신림동 90-72 한솔타운
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	문필경
【성명의 영문표기】	MOON, Pilkyung
【주민등록번호】	790613-1052522

【우편번호】	140-854
【주소】	서울특별시 용산구 이촌1동 302-53 골든맨션 705호
【국적】	KR
【심사청구】	청구
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 안상정 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	0 면 38,000 원
【가산출원료】	27 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	22 항 813,000 원
【합계】	851,000 원
【감면사유】	전담조직
【감면후 수수료】	425,500 원
【첨부서류】	1. 요약서·명세서(도면)_1종 2. 위임장_1종 3. 기타 법령에 서 정한 증명서류[수수료감면서류]_1종

【요약서】

【요약】

본 발명은 In-rich InGaN 양자우물층을 성장시키는 방법 및 이를 이용하는 질화물 반도체 발광소자에 관한 것으로, $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$) 층 위에 질화물 반도체층을 성장시키기 위한 소스로서 In 소스와 질소 소스만을 공급하여 상기 질화물 반도체층을 성장시키는 제1 단계, 질소 소스만을 공급하고 In 소스의 공급을 중단하여 상기 질화물 반도체층의 두께를 감소시키는 제2 단계 그리고, 두께가 감소된 질화물 반도체층 위에 이 질화물 반도체층보다 높은 밴드갭 에너지를 가지는 추가의 질화물 반도체층을 성장시키는 제3 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체층을 성장시키는 방법 및 이 질화물 반도체층을 포함하는 질화물 반도체 발광소자를 제공하며, 이에 의해 국소 캐리어 준위 형성, 높은 캐리어 가둠 효과 및 에너지 밴드 구조에서의 단일 에너지 레벨 형성을 통한 고효율의 단파장 자외선 광원의 제작이 가능해진다.

【대표도】

도 1

【색인어】

질화물 반도체, 발광소자, 자외선 광원, 성장 장치, 발광 다이오드

[명세서]

【발명의 명칭】

질화물 반도체층을 성장시키는 방법 및 이를 이용하는 질화물 반도체 발광소자

[Growth Method of Nitride Semiconductor layer and Light Emitting Device Using the Growth Method]

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예에 따른 In-rich InGaN 양자우물층의 성장 방법을 설명하기 위한 순서도.

도 2 내지 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 In-rich InGaN 양자우물층의 성장 방법을 단계별로 보여주는 단면도들.

도 5a-5c는 본 발명의 실시예에 따라 In-rich InGaN/GaN 양자우물구조를 성장할 때 성장정지에 따른 막의 변화를 보여주는 투과전자현미경 사진들.

도 6은 본 발명의 실시예에 따라 In-rich InGaN/GaN 양자우물구조의 InGaN층에서의 In 조성 분포를 얻기 위한 MEIS (Medium Energy Ion Scattering) 측정 및 전산모사 결과를 나타내는 도면.

도 7은 본 발명의 실시예에 따라 In-rich InGaN/GaN 양자우물구조의 성장시 GaN 덮개층의 두께 변화에 따른 발광 피크를 보여주는 PL (Photoluminescence) 측정 결과를 나타내는 도면.

도 8은 본 발명의 실시예에 따라 도 7의 PL 결과를 설명하기 위해 도 6의 결과를 바탕으로 하여 조성 경사를 지닌 In-rich InGaN/GaN 양자우물구조의 에너지 밴드 구조에서의 에너지 레벨 및 파동 함수를 보여주는 도면.

도 9는 도 8의 에너지 밴드 구조에서의 계산 결과를 바탕으로 InN의 밴드갭 에너지가 0.7 eV일 때와 1.9 eV일 때의 In-rich InGaN/GaN 양자우물구조에서의 발광 피크의 위치를 계산한 결과를 나타내는 도면.

도 10은 본 발명에 따른 양자우물층 구조를 포함하는 발광소자를 나타내는 도면.

도 11은 본 발명에 따른 다중양자우물층 구조를 포함하는 발광소자를 나타내는 도면.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<1> 본 발명은 질화물 반도체를 이용한 자외선 광원 개발에 관한 것으로, 보다 상세하게는 활성층으로 기존의 Ga-rich InGaN 양자우물층 대신 얇은 두께의 In-rich InGaN 양자우물층을 이용하여 높은 발광 효율 및 단일 발광 피크를 갖는 질화물 반도체 발광소자를 개발하는 방법에 관한 것이다.

<11> 질화물 반도체를 이용하여 자외선 광원을 형성하는 경우, 대부분 10% 이하의 InN 조성을 갖는 Ga-rich InGaN 양자우물층을 사용하여 왔으며 발광 파장이 짧아질수록 발광 효율이 떨어지는 것으로 알려져 있다.

<12> 일반적으로 질화물 반도체를 이용한 가시광 영역의 녹색, 청색 광원의 경우, 격
당한 기판의 부제로 인한 박막에서의 높은 결함 밀도에도 불구하고 높은 발광 효율을
얻고 있다. 이는 InGaN 양자우물층 내에서의 InN의 상분리 현상 및 조성 불균일 현
상에 기인한 국소 캐리어 준위의 형성에 기인하며, InN의 조성이 증가할수록 이러한
효과는 크게 나타나는 것으로 알려져 있다.

<13> 하지만 자외선 광원의 경우, InGaN 양자우물층에서의 InN 조성이 가시광 광원에
서의 그것보다 작기 때문에 국소 캐리어 준위 형성이 어려워 발광 효율이 떨어지게
된다. 또한 녹색, 청색 광원에 비해 InGaN 양자우물층과 덮개층(혹은 장벽층)과의 에
너지 레벨 차이가 매우 작기 때문에 캐리어 가둠 효과가 떨어지는 현상이 발생하여
발광 효율이 떨어지게 된다.

<14> 이러한 이유들로 인해, 아직까지 10%이하의 InN 조성을 갖는 Ga-rich InGaN 양
자우물층을 이용한 기존의 자외선 광원에서는 높은 발광 효율을 얻지 못하고 있는 실
정이다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<15> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 자외선 영역의 발광파장을 갖는 고효율
발광소자를 제작하기 위하여 활성층으로 얇은 두께의 In-rich InGaN 양자우물층을
이용하는 방법을 제공하는 데에 있다.

<16> 또한, 본 발명은 인듐이 풍부한 영역과 인듐이 조성 경사를 가지는 영역으로 된
양자우물층을 성장시키는 방법 및 이를 이용하는 질화물 반도체 발광소자를 제공하는
것을 목적으로 한다. 요구되는 파장을 가지는 활성층을 포함하는 발광소자를 제공하

기 위해서는 그 활성층의 파장이 제어가능하거나 예측가능해야 하는데, 본 발명자들은 충분한 성장정지들 거친 In-rich InGaN층의 PL 피크가 자외선 영역으로 이동할 수 있다는 것을 실험과 이론적 계산을 통해 알아냈다. 본 발명은 이러한 결과를 바탕으로 하여, 그 발광파장이 제어가능한 In-rich InGaN 양자우물층을 포함하는 질화물 반도체 발광소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 이를 위해, 본 발명은 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$)층 위에 질화물 반도체층을 성장시키기 위한 소스로서 In 소스와 질소 소스만을 공급하여 상기 질화물 반도체층을 성장시키는 제1 단계, 질소 소스만을 공급하고 In 소스의 공급을 중단하여 상기 질화물 반도체층의 두께를 감소시키는 제2 단계 그리고, 두께가 감소된 질화물 반도체층 위에 이 질화물 반도체층보다 높은 밴드갭 에너지를 가지는 추가의 질화물 반도체층을 성장시키는 제3 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체층을 성장시키는 방법을 제공한다.

<18> 여기서, $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$)층과 추가의 질화물 반도체층은 p형 또는 n형 불순물로 도핑될 수 있으며, 바람직하게는 GaN로 이루어진다.

<19> 또한, 본 발명은 기판, 기판 위에 성장되며, 최상층이 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$)층인 적어도 하나 이상의 질화물 반도체층, 최상층인 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$)층 위에 성장되며, 성장을 위한 소스로 In 소스와 질소 소스를 사용하여 성장되고, 성장 후 In 소스의 공급을 차단하고 질소 소스만을 공급하는 성장정지들 통해 두께가 감소된 2차원 양자우물층, 그리고, 두께가 감소된 2차원 양자우물층 위에 성장되며, 양자우물층보다 높은 밴드갭 에너

지를 가지는 추가의 질화물 반도체층을 포함하며, 상기 2차원 양자우물층은 인듐이 풍부한 영역을 포함하며, 최상층인 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$) 층과 인듐이 풍부한 영역 사이에서 인듐의 조성이 증가하는 제1 조성 경사 영역을 가지고, 인듐이 풍부한 영역과 추가의 질화물 반도체층 사이에서 인듐의 조성이 감소하는 제2 조성 경사 영역을 가지는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자를 제공한다.

여기서, 최상층인 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$) 층, 2차원 양자우물층, 및 추가의 질화물 반도체층은 p형 또는 n형 반도체로 도핑될 수 있다.

또한, 본 발명은 제1 조성 경사 영역과 제2 조성 경사 영역의 인듐 조성 변화가 비대칭인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자를 제공한다. 물론, 제1 조성 경사 영역과 제2 조성 경사 영역은 대칭적인 조성 경사를 가질 수 있다.

또한, 본 발명은 2차원 양자우물층의 두께가 추가의 질화물 반도체층의 두께가 2차원 양자우물층의 발광 파장에 영향을 미치지 않을 정도의 시간 동안 성장정지됨으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자를 제공한다.

또한, 본 발명은 2차원 양자우물층의 두께가 $2nm$ 이하인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자를 제공하며, 이 경우에 2차원 양자우물층이 $In_xGa_{1-x}N$ 로 이루어지고, 2차원 양자우물층의 인듐이 풍부한 영역에서 x 가 0.2 이상인 것이 바람직하다. 2차원 양자우물층의 두께가 $2nm$ 이상이 되면 캐리어 가둠 효과에 의한 자외선 영역으로의 발광 파장 조절이 쉽지 않기 때문에 2차원 양자우물층의 두께는 $2nm$ 이하인 것이 바람직하다.

- ◁24> 또한, 본 발명은 추가의 질화물 반도체층이 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자를 제공한다. 물론, 추가의 질화물 반도체층은 In을 포함할 수 있다.
- ◁25> 또한, 본 발명은 2차원 양자우물층에 접하며, 추가의 질화물 반도체층 보다 밴드갭 에너지가 큰 격어도 하나의 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) 장벽층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자를 제공한다.
- ◁26> 또한, 본 발명은 격어도 하나의 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) 장벽층과 2차원 양자우물층이 교대로 적층되어 다중양자우물구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자를 제공한다.
- ◁27> 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다음에 설명되는 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술되는 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 본 발명의 실시예를 설명하는 도면에 있어서, 어떤 층이나 영역들의 두께는 명세서의 명확성을 위해 과장되어진 것으로, 도면상의 동일한 부호는 동일한 요소를 지칭한다.
- ◁28> 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 In-rich InGaN 양자우물층의 성장 방법을 설명하기 위한 순서도이고, 도 2 내지 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 In-rich InGaN 양자우물층의 성장 방법을 단계별로 보여주는 단면도들이다.

<2> 먼저 도 1의 단계 s1과 도 2를 참조하여, 챔버(도시 생략) 내에 제치된 기판 (105) 상에 In의 3족원 및 질소원만을 공급하여 일반적인 Ga-rich InGaN 에피층의 성장 온도보다 고온에서 In-rich InGaN층 (110)을 성장시킨다.

<3> GaN 기판 (105) 위에 In의 3족원 및 질소원만을 공급하므로 InN 층이 형성되는 것으로 기대되지만, GaN과 InN의 10% 이상의 높은 격자불일치로 인하여 실제로는 1-2 ML 이상의 두께를 갖는 InN층에서는 원자간 상호 섞임 현상 및 결함 발생이 일어나게 된다. 그 결과, 조성 경사 및 고결합 밀도를 갖는 In-rich InGaN층 (110)이 형성된다

<4> 본 실시예에서 상기 기판 (105)은 GaN 기판인데, 상기 질화를 반도체와 이종인 이종기판 (100) 상에 통상적인 2 단계 성장법으로 1000℃ 이상의 고온에서 1μm 이상 성장시킨 GaN 에피층 (102)을 포함하는 것이다. 이 때 이종기판 (100)은 예컨대 Si, SiC, GaAs 또는 사파이어 (Al₂O₃) 기판이다. 그러나, 이종기판 (100) 없이 HVPE법 등으로 성장한 단결정 GaN (102) 기판에 In-rich InGaN층 (110)을 성장시킬 수도 있다.

<5> 바람직한 실시예에 있어서, In-rich InGaN층 (110)의 성장시 MOCVD (metelorganic chemical vapor deposition) 장치를 이용하는 경우에는, 기판 (105)의 온도를 700℃ 내지 800℃의 고온으로 유지하여 수행한다. 이 때, In-rich InGaN층 (110)의 높은 평형증기압으로 인해 박막에서의 달착이 주된 작용을 하게 되므로, In-rich InGaN층 (110)을 성장시킬 때 3족원 및 질소원의 양을 종래보다 증가시켜 증착된 막이 기판 (105) 전체를 덮을 수 있도록 한다. 예를 들어, 챔버 내로 공급되는 3족원 및 질소원의 유량을 종래보다 10배 정도 크게 한다. 종래에 bulk InN층을 성장시키기 위해 챔버에 30sccm으로 TMI (Trimethylindium)를 공급하였다면, 본 발명의

경우에는 300sccm의 TMIn을 공급하는 것이다. 이렇게 고온에서 3측원 및 질소원의 양을 많게 하여 성장시킨 In-rich InGaN층 (110)은 비교적 울퉁불퉁한 표면을 갖게 되고, 기판 (105)과의 격자상수 차이로 인한 변형 에너지 증가로 인해 많은 결함을 갖게 된다.

<3> 다음, 도 1의 단계 s2와 도 3을 참조하여, In-rich InGaN층 (110)을 2차원의 균일한 두께를 지니는 질화물 반도체 완충층 (110a)으로 전환시키기 위해 상기 3측원의 공급을 차단하는 성장정지 단계를 수행한다.

<4> 질화물 반도체의 평형증기압이 매우 높으므로, 성장정지동안 In-rich InGaN층 (110)에서 많은 양의 탈착이 일어날 것이다. 특히 이러한 탈착 현상은 In-rich InGaN층 (110)의 볼록한 부분에서 더욱 원활하게 일어나게 된다. 분자의 탈착 및 표면에서의 이동, 박막 내에서의 확산 과정을 통해, 성장정지 후 질화물 반도체 완충층 (110a)의 두께는 감소하게 되고 표면은 평탄해진다. 따라서 성장정지 시간을 적절히 조절하면, 1 nm 정도의 얇은 두께를 갖는 평탄한 In-rich InGaN층 (110a)을 얻을 수 있게 된다. 성장정지 시간은 예컨대 60초 이내에서, 원하는 두께에 따라 변화시킬 수 있다.

<5> 성장정지 단계를 거친 후, In-rich InGaN층 (110a)의 결함은 상당량 감소하게 된다. 성장정지 동안 온도는 In-rich InGaN층 (110)의 성장 온도와 동일하게 고온으로 유지한다. 증착 직후 높은 결함 밀도를 지닌 불균일한 두께의 In-rich InGaN층 (110)이 성장정지 동안의 볼록한 면에서의 선택적 탈착 현상 및 표면에서의 분자의 이동, 그리고 박막 내에서의 확산 과정을 통해 낮은 결함 밀도를 지닌 1 nm 정도 두께의 In-rich InGaN 완충층 (110a)으로 변화된다.

다음, 계속하여 도 1의 단계 s3에 따라, 도 4에서와 같이 성장정지를 통해 결함 밀도가 감소한 In-rich InGaN층 (110a) 위에 광소자로서의 응용을 위해 동일한도 혹은 그 이상의 온도에서 질화물 반도체 덮개층 (120)을 성장한다. 질화물 반도체 덮개층 (120)으로는 In-rich InGaN층 (110a)보다 큰 에너지 밴드갭을 갖는 물질층을 성장시킨다. 바람직한 실시예에 있어서, 상기 질화물 반도체 덮개층 (120)으로는 GaN, AlN 또는 AlGaN 계열이 적당하다. 이 때의 성장 온도는 In-rich InGaN층 (110)과 같거나 혹은 물성의 향상을 위해 더 고온에서 행하도록 한다. 두께는 필요에 따라 수 nm에서 수십 nm 수준이 되게 한다. 반광 파장을 좀 더 단파장 영역으로 이동시키기 위해, 밴드갭 에너지가 덮개층보다 더 높은 얇은 두께의 장벽층을 In-rich InGaN층의 한 쪽 혹은 양쪽에 도입할 수 있다.

이와 같이 본 발명에 따르면, 기판 위에 종래의 Ga-rich InGaN 에피층 대신 1 nm 정도의 얇은 두께를 갖는 In-rich InGaN 에피층을 활성층으로 사용함으로써 양자 우물구조에서의 국소 캐리어 준위 형성 및 캐리어 가둠 효과가 크게 향상된다. 그 결과, 기존보다 우수한 발광 효율을 갖는 광소자의 제작이 가능하다.

본 발명에 관한 보다 상세한 내용은 다음의 구체적인 실험예들을 통하여 설명하며, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 설명을 생략한다. 또한, 다음 실험예들이 본 발명을 제한하려는 것은 아니다.

본 실험예에서 각 박막층을 성장시키는 데에 사용된 결정 성장 방법은 챔버의 입력이 300 Torr인 저압 MOCVD이었으며, 기판으로는 사파이어 기판 위에 2μm 두께로 성장시킨 GaN 에피층을 포함하는 GaN 기판을 사용하였다.

- <40> 3족원 및 질소원으로는 TMI(*Trimethylindium*), TMG(*Trimethylgallium*), 암모니아(*Ammonia*) 등을 사용하였고, 캐리어 기스로는 H_2 또는 N_2 가스를 사용하였다.
- <41> 먼저 GaN 기판의 표면 불순물을 제거하기 위해 기판의 온도를 1100℃로 올려 5분간 유지시켰다. 이 때 고온에서의 GaN 에피층의 탈착을 막기 위해 질소원인 암모니아를 흘려주고 캐리어 기스로는 H_2 가스를 사용하였다.
- <42> 그 후, In-rich InGaN 양자우물층을 성장하기 위하여 기판의 온도를 730℃로 낮추어 주었다. 730℃로 온도를 낮춘 후, 캐리어 가스를 N_2 가스로 바꾸어 주고 TMI과 암모니아를 공급하여 InN층을 90초간 성장시켰다. 하지만 이 때 생성된 InN층은 두께가 불균일하고 많은 결함층을 갖는다. 또한 InN층과 하부 GaN 기판의 상호간 원자 섞임 현상으로 인해 실제로는 InN가 아닌 조성 경사를 갖는 In-rich InGaN 에피층이 형성된다.
- <43> 도 5a는 이를 확인하기 위해 조성 경사를 갖는 In-rich InGaN층을 730℃에서 성장시킨 후 같은 온도에서 20nm의 GaN 덮개층을 형성하고 나서 관찰한 투과전자현미경 사진이다. 도 5a에서 볼 수 있듯이, GaN 기판(205) 위에 고온 In-rich InGaN층(210)을 형성한 후 성장정지 없이 다음 GaN 덮개층(220)을 바로 성장시킬 경우, 2.5nm 정도의 고온 In-rich InGaN층(210)은 두께가 불균일하고 그 위에 성장시킨 GaN 덮개층(220)은 많은 결함 밀도를 갖는다.
- <44> 도 5b는 730℃에서 성장시킨 In-rich InGaN층에 TMI 공급은 차단하고 암모니아만 공급하는 10초의 성장정지를 준 후, GaN 덮개층을 덮어 촬영한 투과전자현미경 사진이다. 도 5b에서 볼 수 있는 바와 같이, 성장정지 후의 In-rich InGaN층(210a)의

두께는 1nm로 균일해지고 그 위에 성장시킨 GaN 덮개층 (220)의 결합 밀도 또한 도 5a의 경우에 비해 크게 감소함을 확인할 수 있다.

<45> 도 5c는 10초의 성장정지를 준 경우의 고해상도 투과전자현미경 사진이다. 도 5b 및 도 5c에서 볼 수 있듯이, 10초의 성장정지를 줌으로써 In-rich InGaN층 (210a)의 두께가 매우 균일해지고 GaN 덮개층 (220)과의 계면이 매우 깨끗하게 형성되어 있음을 알 수 있다.

<46> 이처럼 730°C에서 성장정지를 통해 1nm의 두께를 갖는 평탄한 In-rich InGaN층을 성장시킨 후, 단일양자우물 구조 형성을 위해 GaN 덮개층을 동일 온도에서 20nm 성장시켰다. 이 때, InGaN층에서의 In 조성 분포에 관한 MEIS (Medium Energy Ion Scattering) 연구를 위해 GaN 덮개층의 두께를 2nm로 줄인 시편도 같이 성장하였다.

<47> 도 6은 이상의 방법으로 성장한 조성 경사를 갖는 In-rich InGaN/GaN 양자우물 구조에서의 두께에 따른 In 조성 분포에 관한 MEIS 측정 및 전산모사 결과이다. MEIS 법은 매우 얇은 박막에서의 조성을 비파괴적인 방법으로 원자단위의 해상도로 정확하게 측정할 수 있는 방법이다. InGaN 우물층에서의 두께에 따른 조성 변화를 얻기 위해 기존의 ISAP (Ion Scattering Analysis Program)을 약간 수정하여 만든 'SIMPLE' 프로그램을 이용하여 전산모사를 하였다.

<48> MEIS 측정시, 표면에서의 민감도를 증가시키기 위해 GaN 덮개층의 두께를 2nm로 성장한 시편을 이용하였다. 그 결과 0.43nm의 두께를 갖는 In-rich InGaN층이 존재함을 확인할 수 있었고, 이 층에서의 In의 조성은 대략 60~70%이었으며, 이는 이론적 계산에 의한 In 조성의 값인 50~80% 범위에 있다. 또한 InGaN/GaN 계면에서 In의 조성경사가 존재함을 확인할 수 있었다. GaN 덮개층 방향으로 10% 정도의 In 조성을

갖는 0.12nm InGaN이 존재하고, 허부 GaN 기판 방향으로 30% 정도의 In 조성을 갖는 0.25nm InGaN이 존재함을 전산모사 결과 확인할 수 있었다. MEIS 결과를 통해 얻은 InGaN층의 총 두께는 0.8nm로 도 5c의 고해상도 전자투과이미지에서의 결과와도 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

<4> 도 7은 이상의 방법으로 얻어낸 조성 경사를 갖는 In-rich InGaN/GaN 양자우물 구조에서 GaN 덮개층의 두께에 관계없이 대략 400nm의 근자외선 영역에서 발광피크를 얻은 결과이다.

<5> 이는 GaN 덮개층의 두께에 무관하게 In-rich InGaN 양자우물구조에서의 에너지 레벨이 거의 변화 없음을 의미하고, 이는 GaN 기판 위에 InN를 증착한 결과, 10% 이상의 높은 격자불일치로 인한 높은 변형에너지를 원자간 상호 섞임 및 결합 발생으로 해소하였기 때문인 것으로 추정된다.

<6> 도 8은 MEIS법으로 얻은 결과를 바탕으로 하여 조성경사를 갖는 $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{GaN}$ 양자우물구조 ($\text{GaN}/\text{In}_{0.1}\text{Ga}_{0.9}\text{N}$ (0.12nm) / $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}$ (0.43nm) / $\text{In}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$ (0.25nm) / GaN)에서의 에너지 밴드 구조를 보여준다.

<7> InN는 높은 평형증기압 등으로 인한 성장 상의 어려움으로 인해, 현재까지 이의 특성에 대한 정확한 정보가 없는 상태이다. 최근 들어 성장기법의 발달로 인해 InN 박막을 성공적으로 성장시킨 몇몇 그룹들은 InN의 밴드갭 에너지가 기존에 알려진 1.9 eV가 아닌 0.7 eV임을 보고하고 있으나, 아직까지 InN의 정확한 밴드갭 에너지는 알려지지 않은 상태이다. 이에 InN의 밴드갭 에너지가 0.7 eV인 경우와 1.9 eV인 경우를 모두 고려하여 조성경사를 갖는 $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{GaN}$ 양자우물구조에서의 발광 피크를 계산해보았다.

<5> 도 9는 이러한 조성 경사를 갖는 In-rich InGaN/GaN 양자우물구조에서 400nm의 발광에너지가 가능함을 보여준다. 이 계산을 위해 주파수 공간에서 에너지 레벨과 파동함수를 계산하는 Fourier series 법을 도입하여 Schrodinger 방정식을 풀었다. InN의 밴드갭 에너지가 각각 0.7 eV (1770nm)와 1.9 eV (653nm)인 경우, In-rich InGaN/GaN 양자우물구조를 형성하여 줌으로써 발광피크가 각각 442 nm와 393 nm까지 감소함을 확인할 수 있었다.

<6> 물론, 계산에 사용된 InN 관련 물질상수의 값의 부정확성을 고려할 때 이 값들이 절대적인 것은 아니지만, 조성 경사를 갖는 In-rich InGaN/GaN 양자우물구조에서 근자외선 영역에서의 발광이 가능함을 확인할 수 있었다. 또한 이 구조에서는 하나의 에너지 레벨만이 존재하여 실제 광소자 응용시, 여기 캐리어의 개수와 관계없이 단일 파장의 근자외선 광원을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

<6> 또한 In-rich InGaN층의 한 측 혹은 양 측 모두에 덮개층보다 높은 밴드갭 에너지를 갖는 얇은 두께의 장벽층을 형성하여 발광파장을 좀 더 단파장 영역으로 이동할 수 있게 된다. 위에서 예로 든 조성경사를 갖는 $\text{In}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{N}/\text{GaN}$ 양자우물구조의 경우, 3nm의 AlN 장벽층을 형성함으로써 발광파장이 378 nm로 이동함을 계산을 통해 확인할 수 있었다.

<6> 지금까지 본 발명의 상세한 설명에서는 MOCVD법을 사용한 경우를 예로 들었으나, MBE(molecular beam epitaxy)법이나 화학선 증착법(CBE)이 적용될 수도 있다.

<7> 이상, 본 발명의 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않은 한도 내에서 여러 가지 변형이 가능함은 명백하다.

도 10은 본 발명에 따른 단일양자우물층 구조를 포함하는 발광소자를 나타내는 도면으로서, 발광소자는 기판 (1), 기판 (1) 위에 성장되는 버퍼층 (2), 버퍼층 (2) 위에 성장되며 $Al_xGa_{1-x}In_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$)로 이루어지는 n형 컨택층 (3), n형 컨택층 위에 성장되는 본 발명에 따른 양자우물층 (110a), 양자우물층 (110a) 위에 성장되는 p형 질화물 반도체로 이루어지는 덮개층 (4), 덮개층 (4) 위에 성장되며 $Al_xGa_{1-x}In_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$)로 이루어지는 p형 컨택층 (5), p형 컨택층 (5) 위에 형성되는 무명전극층 (6)과 p형 패드 (7), 그리고 n형 컨택층 (3) 위에 형성되는 n형 전극 (8)을 포함한다. 덮개층 (4)과 p형 컨택층 (5)은 동일한 물질로 구성될 수 있다.

도 11은 본 발명에 따른 다중양자우물층 구조를 포함하는 발광소자를 나타내는 도면으로서, 도 10과 달리 양자우물층 (110a)과 장벽층 (110b)이 교대로 적층된 구조를 가진다.

본 발명에 따른 발광소자는 도 10 및 도 11에 도시된 구조에 한하지 않으며, 양자우물층 (110a), 양자우물층 (110a)의 아래에 놓이는 $Al_xGa_{1-x}In_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$)층과 양자우물층 (110a)의 위에 놓이는 덮개층을 기본으로 하여 당업자에게 자명한 어떠한 구조의 발광 다이오드, 레이저 다이오드와 같은 발광소자로 확장될 수 있다.

[발명의 효과]

본 발명에 따르면, 성장경지법을 이용하여 얇은 두께의 고품위 In-rich InGaN 양자우물층을 성장한다. 기존의 자외선 광소자에서는 활성층으로 Ga-rich InGaN 양자우물층을 이용한 것에 비해, 조성경사를 갖는 얇은 두께의 In-rich InGaN 양자우물층

을 사용하게 되어 국소 캐리어 준위 형성. 높은 캐리어 가동 효과 및 에너지 밴드 구조에서의 단일 에너지 레벨 형성을 통한 고효율의 단파장 자외선 광원의 개발이 가능하다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

$\text{Al}_x\text{Ga}_y\text{In}_{1-x-y}\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$) 층 위에 질화물 반도체층을 성장시키기 위한 소스로서 In 소스와 질소 소스만을 공급하여 상기 질화물 반도체층을 성장시키는 제1 단계;

질소 소스만을 공급하고, In 소스의 공급을 중단하여 상기 질화물 반도체층의 두께를 감소시키는 제2 단계; 그리고,

두께가 감소된 질화물 반도체층 위에 이 질화물 반도체층보다 높은 밴드갭 에너지를 가지는 추가의 질화물 반도체층을 성장시키는 제3 단계:를 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체층을 성장시키는 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

제1 단계에서 성장된 질화물 반도체층은 In-rich 양자우물층 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체층을 성장시키는 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 제2 단계에서 두께가 감소된 질화물 반도체층은 2차원의 양자우물층 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체층을 성장시키는 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 제1 단계에서 질화물 반도체층을 성장시키기 위한 소스는 Ga 소스를 더 포함하며, Ga 소스의 양은 In 소스에 비해 매우 작은 양인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체층을 성장시키는 방법.

【청구항 5】

기판:

기판 위에 성장되며, 최상층이 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$) 층 인 적어도 하나 이상의 질화물 반도체층:

최상층인 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$) 층 위에 성장되며, 성장을 위한 소스로 In 소스와 질소 소스를 사용하여 성장되고, 성장 후 In 소스의 공급을 차단하고 질소 소스만을 공급하는 성장정지를 통해 두께가 감소된 2차원 양자우물층: 그리고,

두께가 감소된 2차원 양자우물층 위에 성장되며, 양자우물층보다 높은 밴드갭 에너지를 가지는 추가의 질화물 반도체층:을 포함하며,

상기 2차원 양자우물층은 인듐이 풍부한 영역을 포함하며, 최상층인 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$) 층과 인듐이 풍부한 영역 사이에서 인듐의 조성이 증가하는 제1 조성 경사 영역을 가지고, 인듐이 풍부한 영역과 추가의 질화물 반도체층 사이에서 인듐의 조성이 감소하는 제2 조성 경사 영역을 가지는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 빌광소자.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서, 제1 조성 경사 영역과 제2 조성 경사 영역의 인듐 조성 변화는 비대칭인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 7】

제 5 항에 있어서, 2차원 양자우물층의 두께는 추가의 질화물 반도체층의 두께가 2차원 양자우물층의 발광 파장에 영향을 미치지 않을 정도의 시간 동안 성장정지됨으로써 형성되는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 8】

제 5 항에 있어서, 2차원 양자우물층은 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 로 이루어지며, 2차원 양자우물층의 인듐이 풍부한 영역에서 x 가 0.6이상인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 9】

제 5 항에 있어서, 2차원 양자우물층은 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 로 이루어지며, 2차원 양자우물층의 인듐이 풍부한 영역에서 x 는 0.5이상 0.8이하인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 10】

제 5 항에 있어서, 2차원 양자우물층은 700℃ 내지 800℃의 온도범위에서 성장되는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 11】

제 5 항에 있어서, 2차원 양자우물층의 두께는 2nm이하인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, 2차원 양자우물층은 $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ 로 이루어지며, 2차원 양자우물층의 인듐이 풍부한 영역에서 x 가 0.2이상인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 13】

제 5 항에 있어서, 2차원 양자우물층은 성장 및 성장정지 동안에 온도가 일정하게 유지되는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 14】

제 5 항에 있어서, 2차원 양자우물층의 성장정지 시간은 60초 이하인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 15】

제 5 항에 있어서, 추가의 질화물 반도체층은 $\text{Al}_y\text{Ga}_{1-y}\text{N}$ ($0 \leq y \leq 1$)로 이루어지는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 16】

제 5 항에 있어서, 추가의 질화물 반도체층의 성장온도는 2차원 양자우물층의 성장온도와 동일하거나 그 이상인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 17】

제 5 항에 있어서, 2차원 양자우물층에 접하며, 추가의 질화물 반도체층 보다 밴드갭 에너지가 큰 적어도 하나의 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) 장벽층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 18】

제 17 항에 있어서, 적어도 하나의 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) 장벽층의 두께는 5nm 이하인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 19】

제 17 항에 있어서, 적어도 하나의 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) 장벽층과 2차원 양자우물층이 교대로 적층되어 다중양자우물구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 20】

제 18 항에 있어서, 적어도 하나의 $Al_yGa_{1-y}N$ ($0 \leq y \leq 1$) 장벽층과 2차원 양자우물층의 형이 500이인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 21】

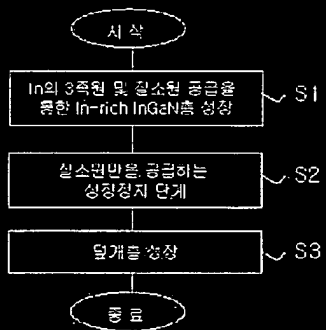
제 5 항에 있어서, 최상층인 $Al_xGa_yIn_{1-x-y}N$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < x+y \leq 1$) 층은 GaN인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

【청구항 22】

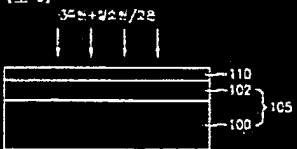
제 8 항에 있어서, 2차원 양자 우물층의 인듐이 풍부한 영역에서 x 가 0.6이상 0.7 이하인 것을 특징으로 하는 질화물 반도체 발광소자.

[도면]

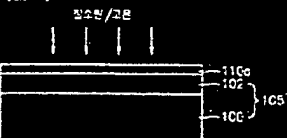
[도 1]



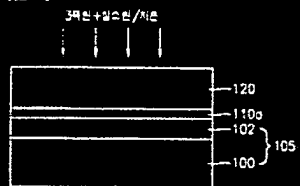
[도 2]



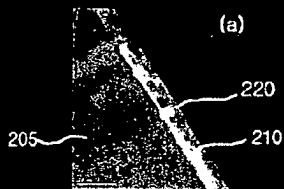
[도 3]



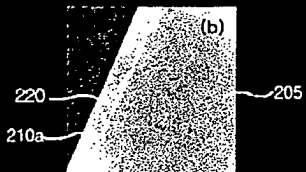
【도 4】



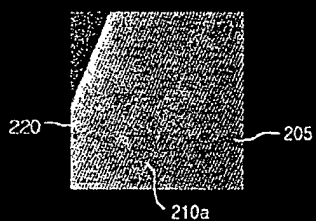
【도 5a】



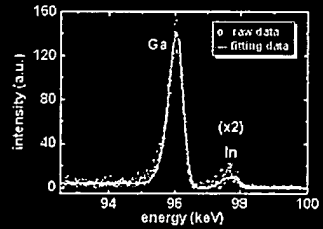
【도 5b】



【도 5c】



【도 6】



【도 7】

